# (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



# . | 1881 | 1881 | 1881 | 1881 | 1882 | 1883 | 1884 | 1885 | 1885 | 1885 | 1885 | 1885 | 1885 | 1885 | 1885 | 1

(43) Date de la publication internationale 11 avril 2002 (11.04.2002)

**PCT** 

# (10) Numéro de publication internationale WO 02/29152 A1

(51) Classification internationale des brevets7:

D06M 15/643

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/03046

- (22) Date de dépôt international: 3 octobre 2001 (03.10.2001)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/12739

5 octobre 2000 (05.10.2000) F

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CHARDON, Josette [FR/FR]; 78, boulevard des Castors, F-69005 LYON (FR). OLIER, Philippe [FR/FR]; 177, Grande Rue de la Guillotière, F-69007 LYON (FR).
- (74) Mandataire: WERNER, Alain; RHODIA SERVICES, Centre de Recherches de Lyon, B.P. 62, F-69192 SAINT-FONS (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: TREATING TEXTILE MATERIALS WITH POLYORGANOSILOXANES

(54) Titre: TRAITEMENT DE MATIERES TEXTILES AVEC DES POLYORGANOSILOXANES

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating textile materials providing said textile materials with a soft feel, absence of yellowing and good hydrophily, which consists in contacting the textile materials with a composition comprising at least a linear, cyclic or three-dimensional polyorganosiloxane of formula (I), wherein: the symbols Z, identical or different, represent R<sup>1</sup>, and/or V; and the symbols V represent a group of sterically hindered piperidinyl function(s).

(57) Abrégé: Procédé de traitement de matières textiles apportant un toucher doux, une absence de jaunissement et une bonne hydrophilie auxdites matières textiles, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (I), dans laquelle les symboles Z, identiques ou différents, représentent R<sup>1</sup>, et/ou V; et les symboles V représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s).



WO 02/29152 PCT/FR01/03046

## TRAITEMENT DE MATIERES TEXTILES AVEC DES POLYORGANOSILOXANES

La présente invention concerne un procédé de traitement de matières textiles apportant à la fibre textile une bonne hydrophilie une absence de jaunissement et un toucher doux à la main, c'est-à-dire des propriétés de douceur.

5

10

15

20

25

30

35

Différentes approches sont décrites dans l'art antérieur pour obtenir des traitements adoucissants textiles.

Le document US 4 409 267 décrit par exemple l'utilisation d'un polyorganosiloxane mixte porteur d'une part de fonction(s) amine(s) primaire(s) ou secondaire(s) substituée(s) par exemple par des restes renfermant un groupe OH ou O-alkyle, et d'autre part de fonction(s) polyoxyde(s) d'alkylène(s) comme additif d'une composition pour le traitement de matières textiles. Le document EP 546 231 décrit une autre approche via l'utilisation d'un polyorganosiloxane porteur de motif(s) de formule Si - (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub> - (OCH<sub>2</sub>)<sub>y'</sub> - CH (OH) CH<sub>2</sub> - N (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> où y est compris entre 2 et 8 et y' est égal à 0 ou 1.

La déposante a également proposé des solutions décrites notamment dans EP 659 930 et FR 2,745,825.

EP 659 930 décrit des adoucissants textiles à base de silicone comprenant de 2 à 1600 atomes de silicium, portant un à cent motifs aminés encombrés stériquement et éventuellement d'autres motifs tels que par exemple des radicaux alkyles de 5 à 20 atomes de carbone ou des radicaux -(CH2)p-COO-R.

FR 2,745,825 décrit des adoucissants textiles à base de silicone portant au moins un motif aminé encombré stériquement et au moins un radical de type polyether de formule  $(CH_2)_n$  -  $(OCH_2CH_2)_\alpha(OCH_2CHCH_3)_\beta$  - OR.

Ces approches ont conduit à la préparation de silicones dans lesquelles les propriétés adoucissantes sont apportées au textile notamment par la présence de fonctions aminées, et les propriétés hydrophiles sont apportées notamment par la présence de fonctions polaires telles que des fonctions de type polyether, ces dernières compensant au moins partiellement la perte d'hydrophilie du matériau traité avec de la silicone. Il est à noter en outre que la préparation de ces produits utilise des voies de synthèses relativement complexes et donc peu viables économiquement.

A présent, la déposante a trouvé de manière inattendue que des composés silicones présentent des avantages remarquables par rapport aux autres composés connus de l'art antérieur.

10

15

En effet, la déposante a mis au point un nouveau procédé de traitement textile utilisant des huiles silicones adoucissantes, hydrophiles et non jaunissantes portant des fonctions aminées encombrées stériquement. Cette approche innovante consiste à apporter la douceur et l'absence de jaunissement au matériau textile par un traitement avec une huile silicone portant une fonction aminée encombrée, sans masquer l'hydrophilie intrinsèque du matériau textile traité.

Un autre avantage du procédé de traitement textile selon la présente invention provient du fait que celui-ci peut être mis en œuvre avec un polyorganosiloxane de préparation facile industriellement et stable au stockage.

Un autre avantage du procédé de traitement textile selon la présente invention provient du traitement aisé de la composition contenant le polyorganosiloxane selon l'invention pour son application sur les matières à traiter.

Il a donc maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, un procédé de traitement de matières textiles pour leur apporter un toucher doux, une absence de jaunissement et une bonne hydrophilie, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (I):

$$\begin{bmatrix} 1 \\ Z - Si - O_{1/2} \\ R^1 \end{bmatrix}_{2+w} \begin{bmatrix} R^2 \\ Si - O \\ Z \end{bmatrix}_{x} \begin{bmatrix} R^3 \\ Si - O \\ Z \end{bmatrix}_{y} \begin{bmatrix} Si - O_{3/2} \\ Z \end{bmatrix}_{w}$$
(1)

20

25

30

dans laquelle:

- (1) les symboles Z, identiques ou différents, représentent R<sup>1</sup>, et/ou V;
- (2) les symboles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques et/ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical méthoxy ou un radical méthyle;
- (3) les symboles V, groupements fonctionnels identiques et/ou différents, représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi :

$$-- R^4 - U - R^5$$

$$-- R$$

Pour les groupements de formule (II) :

5

- R<sup>4</sup> est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :
  - les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;

10

 les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;

 les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;

15

- les radicaux de formule -R<sup>7</sup> O R<sup>7</sup> dans laquelle les radicaux R<sup>7</sup> identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
- les radicaux de formule -R<sup>7</sup> O R<sup>7</sup> dans laquelle les radicaux R<sup>7</sup> ont
   les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;

- les radicaux de formule -R<sup>7</sup> COO R<sup>7</sup> dans laquelle les radicaux R<sup>7</sup> ont les significations indiquées précédemment;
- les radicaux de formule -R<sup>8</sup> -O -R<sup>9</sup> O-CO-R<sup>8</sup> dans laquelle les radicaux R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup> identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R<sup>9</sup> est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
- U représente -O- ou -NR<sup>10</sup>-, R<sup>10</sup> étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :

5

dans laquelle R<sup>4</sup> a la signification indiquée précédemment, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ont les significations indiquées ci-après et R<sup>11</sup> représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R<sup>11</sup>) étant relié à l'atome de -NR<sup>10</sup>-, l'autre (celui de R<sup>4</sup>) étant relié à un atome de silicium;

15

- \* les radicaux R<sup>5</sup> sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle;
- le radical R<sup>6</sup> représente un radical hydrogène ou le radical R<sup>5</sup> ou O•.

20

Pour les groupements de formule (III) :

$$\begin{array}{c|c}
R^5 \\
R^5 \\
N-R^6 \\
R^5 \\
R^5
\end{array}$$
(III)

R'<sup>4</sup> est choisi parmi un radical trivalent de formule :

et un radical trivalent de formule :

$$-(CH_2)_p$$
-NH- $N$ 

où p représente un nombre de 2 à 20;

5

- U' représente -O- ou NR<sup>12</sup>-, R<sup>12</sup> étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone;
- \* R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (II); et

10

- le nombre de motifs <u>n</u>Si sans groupement V est compris entre 10 et 450,
  - le nombre de motifs nSi avec un groupement V est compris entre 1 et 5
  - $-0 \le w \le 10$  et 8 < y < 448

Avantageusement, au moins une des huiles silicones sélectionnées pour le traitement textile est telle que le nombre de motifs <u>n</u>Si sans groupement V est compris entre 50 et 250, et le nombre de motifs <u>n</u>Si avec un groupement V est compris entre 1 et 3.

L'huile silicone utilisée dans le cadre de l'invention ne nécessite notamment pas la présence d'autres fonctions pour apporter des propriétés hydrophiles au matériau textile traité. Toutefois, si on souhaite obtenir une hydrophilie supérieure à celle intrinsèque au matériau avant traitement, l'huile silicone utilisée peut contenir d'autres fonctions favorisant cette propriété.

25

20

Selon un mode préféré du procédé de l'invention, le polyorganosiloxane de formule (I) mis en œuvre est linéaire.

Selon un autre mode préféré, le groupement fonctionnel V du polyorganosiloxane de formule (I) mis en œuvre est choisi parmi les groupements fonctionnels de formule (II).

10

15

20

25

30

35

Quelle que soit la constitution choisie pour la composition contenant le polyorganosiloxane, le procédé de traitement peut être mis en œuvre sur des matières de forme tissée, non tissée ou tricotée. Les fibres de ces matières sont au moins partiellement hydrophiles, et cette hydrophilie est conservée après traitement à la silicone selon l'invention nonobstant la nature hydrophobe de son squelette.

Les matières au moins partiellement hydrophiles peuvent être notamment constituées ou à base de coton, lin, laine, viscose, rayonne, chanvre, soie ou d'un mélange de ces matières. Ces matières peuvent être éventuellement mélangées avec d'autres matières peu ou non hydrophiles telles que le polyester (par exemple mélange coton-polyester), la kératine, polypropylène, polyéthylène, polyuréthanne, polyamide, acétate de cellulose.

La composition contenant le polyorganosiloxane peut être préparée sous de nombreuses formes : liquide, gazeuse ou solide. Dans le cas d'une préparation liquide de la composition, celle-ci sera avantageusement aqueuse soit sous forme de solution, dispersion ou d'émulsion.

De préférence, la composition est préparée sous forme d'émulsion aqueuse. Toutefois, la composition selon le procédé de l'invention peut être également utilisée en solution dans un solvant organique.

Les émulsions aqueuses sont généralement à base d'un mélange d'huile et d'eau, et sont préparées selon les méthodes classiques bien connues de l'homme du métier en utilisant des agents tensioactifs. Par exemple, les émulsions peuvent se faire par les méthodes dites directes ou par inversion. Leur réalisation est aisée et ne nécessite pas l'utilisation d'appareillage à haute vitesse d'agitation. Un appareillage à vitesse normale d'agitation peut-être utilisé.

En général, les émulsions aqueuses préparées en accord avec l'invention contiennent de préférence entre 20 et 90% en poids d'eau par rapport à la masse totale des constituants de l'émulsion. Pour une meilleure application, les émulsions préparées en accord avec l'invention sont de préférence diluées pour contenir entre 95 et 99.5% en poids d'eau, par rapport au poids total de l'émulsion. Ces émulsions s'avèrent stables à température ambiante.

L'application du polyorganosiloxane selon l'invention sur les matières à traiter peut être effectuée sous des formes très diverses. Les applications peuvent être réalisées par immersion, enduction, pulvérisation, impression, "foulardage" (padding en anglais), ou par tout autre moyen existant.

Par exemple, lorsque l'étoffe est traitée par une composition aqueuse contenant un polyorganosiloxane selon l'invention, on fait subir à ladite étoffe un traitement thermique pour chasser rapidement l'eau sous forme de vapeur.

La quantité de polyorganosiloxane déposée sur la matière à traiter varie selon la constitution et la fabrication de ladite matière. Les applications des compositions et notamment des émulsions aqueuses sur les matières traitées sont réalisées de telle sorte que l'augmentation de poids de la matière traitée n'excède pas 0.1 à 20% en poids par rapport au poids de la matière avant traitement. En général, les meilleurs résultats ont été observés avec une quantité de polyorganosiloxane comprise entre 0.1 et 2% en poids par rapport au poids de la matière à traiter.

Les polyorganosiloxanes précédemment définis peuvent être préparés selon différents procédés; par exemple : distribution ou hydrosilylation.

15

20

25

30

5

10

#### Exemples.

Les exemples ci-dessous illustrent les propriétés des huiles silicones selon l'invention.

Les huiles sont testées en application sous forme d'émulsion aqueuse et les mesures d'hydrophilie, de non-jaunissement et d'évaluation du toucher sont effectuées selon les tests décrits ci-dessous.

#### Mesure de non-jaunissement (indice de blanc).

L'évaluation du jaunissement est réalisée par la mesure de la couleur du tissu (tissu éponge coton blanc au départ) après imprégnation avec l'huile silicone et traitement thermique 9 minutes à 150 °C.

La mesure de couleur est faite sur un Sprectrophotocolorimètre ACS Sensor II commercialisé par la société Datacolor. Les conditions de mesure sont l'emploi de l'illuminant D65, reproduisant la lumière du jour. A partir de la mesure de la couleur de l'échantillon de tissu, l'appareil calcule les valeurs de différents indices de blanc et de jaune, parmi lesquels nous utilisons l'indice de blanc CIE.

15

20

#### Test de toucher.

Après application de l'huile, le tissu éponge coton est séché à l'air ambiant pendant 24 heures. Après un traitement thermique 1 minute 30 à 150 °C, le tissu est placé 24 heures en conditionnement ( $23 \pm 2$ °C,  $50 \pm 5$  % d'humidité relative).

L'évaluation de la douceur se fait par un groupe de testeurs à qui on demande de classer les échantillons de tissu du plus rêche (note minimum = 1) au plus doux (note maximum = nombre total d'échantillons).

#### Mesure d'hydrophilie.

Après application de l'huile, le tissu polyester-coton (50/50) subit un traitement thermique de 5 minutes à 170°C. Il est ensuite conditionné 24 heures ( $23 \pm 2$  °C,  $60 \pm 5$  % humidité relative).

Les mesures d'hydrophilie sont données par le test TEGEWA dans lequel on mesure le temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée à la surface du tissu. Plus le temps est court, plus le tissu est hydrophile.

#### Préparation des émulsions.

Les huiles silicones des émulsions testées E1 à E7 ont pour structure :

Le nombre de motifs D et de motifs aminés des huiles utilisées est précisé dans le tableau I.

Les émulsions sont préparées en mettant en œuvre une méthode d'émulsification par inversion, et ont la composition suivante: 20 g d'huile silicone testée, 8 g de

tensioactif (alcool gras en  $C_{13}E_6$ ), une quantité d'acide acétique glacial stoechiométriquement nécessaire à la neutralisation de l'amine et le complément à 100g avec de l'eau.

Tableau I.

Emulsion	у	х			
	Exemples				
E1	100	0,5			
E2	100	1			
E3	100	2			
E4	100	4			
E5	250	2,5			
Contre - exemples					
E6	350	9			
E7	450	16,5			

5

10

Les évaluations ont été réalisées sur des textiles traités à 0,6% en poids d'huile silicone. Les émulsions sont appliquées sur le tissu par foulardage.

Les propriétés des tissus traités avec les différentes émulsions E1 à E7 ont été évaluées et comparées entre elles par série. Les résultats obtenus pour chaque série ne sont pas des valeurs absolues mais des valeurs relatives comparables au sein d'une même série.

#### Première série.

Emulsion	Non - jaunissement
E1	52,7
E2	53,2
E3	52,1
E4	53,9
Témoin	54,2

15 Cette série met en évidence le non-jaunissement des tissus traités avec une émulsion à base d'huiles silicones selon l'invention; en effet, l'indice de blanc est voisin de celui d'un tissu non traité.

#### Deuxième série.

Emulsion	Toucher	Hydrophilie (s)
E1	3	6,5
E2	6	7
E3	10	8,5
E5	7	9,7
E6	11	15,8
E7	12	17,9

Cette série met en évidence les propriétés hydrophiles et adoucissantes des huiles selon l'invention.

#### Troisième série.

Emulsion	Toucher	Hydrophilie (s)
E1	1	6,1
E3	6	7,4
E4	4	8,5
E7	8	18,5

10

Cette série, comme la précédente, met en évidence les propriétés hydrophiles et adoucissantes des huiles selon l'invention.

#### REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de matières textiles apportant un toucher doux, une absence de jaunissement et une bonne hydrophilie auxdites matières textiles, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (I):

$$\begin{bmatrix} R^{1} \\ Z - Si - O_{1/2} \\ R^{1} \end{bmatrix}_{2+w} \begin{bmatrix} R^{2} \\ Si - O \\ R^{2} \end{bmatrix}_{x} \begin{bmatrix} R^{3} \\ Si - O \\ Z \end{bmatrix}_{y} \begin{bmatrix} Si - O_{3/2} \\ Z \end{bmatrix}_{w}$$
 (I)

dans laquelle:

- 10 (1) les symboles Z, identiques ou différents, représentent R<sup>1</sup>, et/ou V;
  - (2) les symboles R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques et/ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical méthoxy ou un radical méthyle;
  - (3) les symboles V, groupements fonctionnels identiques et/ou différents, représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi :

$$-- R^4 - U - R^5$$

$$-- R^5$$

$$R^5$$

$$R^5$$

$$R^5$$
(II)

ou
$$\begin{array}{c|c}
R^5 \\
R^5 \\
R^6 \\
R^5 \\
R^5
\end{array}$$
(III)

Pour les groupements de formule (II) :

$$- R^{4} - U - R^{5}$$

$$- R^{5}$$

$$N - R^{6}$$

$$R^{5}$$

- \* R<sup>4</sup> est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :
  - les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
  - les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;
  - les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
  - les radicaux de formule -R<sup>7</sup> O R<sup>7</sup> dans laquelle les radicaux R<sup>7</sup> identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
  - les radicaux de formule -R<sup>7</sup> O R<sup>7</sup> dans laquelle les radicaux R<sup>7</sup> ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;
  - les radicaux de formule -R<sup>7</sup> COO R<sup>7</sup> dans laquelle les radicaux R<sup>7</sup> ont les significations indiquées précédemment;
  - ◆ les radicaux de formule -R<sup>8</sup> -O -R<sup>9</sup> O-CO-R<sup>8</sup> dans laquelle les radicaux R<sup>8</sup> et R<sup>9</sup> identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R<sup>9</sup> est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
  - U représente -O- ou -NR<sup>10</sup>-, R<sup>10</sup> étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :

5

10

15

20

10

15

dans laquelle R<sup>4</sup> a la signification indiquée précédemment, R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ont les significations indiquées ci-après et R<sup>11</sup> représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R<sup>11</sup>) étant relié à l'atome de -NR<sup>10</sup>-, l'autre (celui de R<sup>4</sup>) étant relié à un atome de silicium;

- \* les radicaux R<sup>5</sup> sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle;
- \* le radical R<sup>6</sup> représente un radical hydrogène ou le radical R<sup>5</sup> ou O•.

  Pour les groupements de formule (III) :

$$\begin{array}{c|c}
R^5 \\
R^5 \\
N-R^6 \\
R^5 \\
R^5
\end{array}$$
(III)

R'<sup>4</sup> est choisi parmi un radical trivalent de formule :

et un radical trivalent de formule :

$$-(CH_2)_p$$
-NH-N  
N où p représente un nombre de 2 à 20;

• U' représente -O- ou NR<sup>12</sup>-, R<sup>12</sup> étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone;

- \* R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (II); et
- (4) le nombre de motifs nSi sans groupement V est compris entre 10 et 450,
  - le nombre de motifs nSi avec un groupement V est compris entre 1 et 5,
- 0 < w < 10 et 8 < y < 448.
  - 2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le nombre de motifs <u>n</u>Si sans groupement V est compris entre 50 et 250, et le nombre de motifs <u>n</u>Si avec un groupement V est compris entre 1 et 3.

30

35

- 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polyorganosiloxane de formule (I) est linéaire.
- 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que V est choisi parmi les groupements fonctionnels de formule (II).
  - 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition contenant le polyorganosiloxane est sous forme liquide.
- 20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications caractérisé en ce que la composition contenant le polyorganosiloxane sous forme liquide est une émulsion aqueuse.
- 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dit procédé est mis en œuvre sur une matière tissée, tricotée ou non tissée, la dite matière étant au moins intrinsèquement hydrophile.
  - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière traité est à base de coton, lin, laine, viscose, rayonne, chanvre, soie ou d'un mélange de ces matières.
    - 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de polyorganosiloxane déposée sur la matière textile traitée correspond à une quantité comprise entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids de la matière textile sèche traitée.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inti ial Application No PUI/FR 01/03046

A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER D06M15/643		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	ion and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification D06M	n symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that su	ich documents are included in the fields se	arched
Electronic d	ata base consulted during the International search (name of data base	e and, where practical, search terms used	
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
			ł
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vani passages	Relevant to claim No.
Α	EP 0 388 321 A (RHONE POULENC CHI 19 September 1990 (1990-09-19) claims; examples	MIE)	1-9
Α	EP 0 358 190 A (UNION CARBIDE COR 14 March 1990 (1990-03-14) page 17, line 25	P)	1-9
A	EP 0 659 930 A (RHONE POULENC CHI 28 June 1995 (1995-06-28) cited in the application claims; example 4	MIE)	1,3-9
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed	In annex.
Special ca	ategories of cited documents :	*T* later document published after the Inte	ernational filing date
"A" docum	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the invention	the application but
	document but published on or after the international	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot	claimed invention
"L" docume	ent which may throw doubts on priority claim(s) or Is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the	cument is taken alone
O docum	n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	cannot be considered to involve an in document is combined with one or me ments, such combination being obvio	ventive step when the ore other such docu-
*P* docum	ent published prior to the international filing date but	in the art.  *&* document member of the same patent	
	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	
5	February 2002	13/02/2002	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL – 2260 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,	Blas, V	
	Fax: (+31-70) 340-3016	l pias, A	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

formation on patent family members

Inte nal Application No
PCI/FR 01/03046

Patent document ited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
P 0388321	A	19-09-1990	FR	2642764 A1	10-08-1990
			ΑT	146497 T	15-01-1997
			ΑT	167884 T	15-07-1998
	•		ΑU	4900990 A	09-08-1990
			BR	9000289 A	27-11-1990
			CA	2007931 A1	03-08-1990
			DE	69029416 D1	30-01-1997
			DE	69029416 T2	15-05-1997
			DE	69032456 D1	06-08-1998
			DE	69032456 T2	04-03-1999
			DK	388321 T3	06-01-1997
			DK	665258 T3	12-04-1999
			EP	0388321 A1	19-09-1990
			EP	0665258 A2	02-08-1995
				2097757 T3	16-04-1997
			ES		16-09-1998
			ES	2118462 T3	
			FI	95719 B	30-11-199!
			GR	3022633 T3	31-05-199
			IL	92653 A	29-12-199
			JP	1864231 C	08-08-199
			JP	2235932 A	18-09-199
			JP	5081608 B	15-11-199
			NO	177751 B	07-08-199
			PT	93047 A ,B	31-08-199
			US	5663222 A	02-09-199
•			US	5721297 A	24-02-199
			ZA	9000758 A	28-11-199
EP 0358190	Α	14-03-1990	US	4927898 A	22-05-199
			AU	4107189 A	15-03-199
			EP	0358190 A2	14-03-199
			JP	2174786 A	06-07-199
			NO	893581 A	07 <b>-</b> 03-199
EP 0659930	A	28-06-1995	FR	2714402 A1	30-06-199
			AU	687113 B2	19-02-199
			AU	8046494 A	06-07-199
			BR	9405456 A	19-09-199
			CA	2139013 A1	28-06-199
			CN	1116258 A ,B	07-02-199
*			'DE	69403431 D1	3-07-199
			DE	69403431 T2	18-12-199
			ĒΡ	0659930 A1	28-06-199
			ES	2102173 T3	16-07-199
			ĴΡ	10046473 A	17-02-199
			ĴΡ	2717942 B2	25-02-199
			JP	7216754 A	15-08-199
			KR	225146 B1	15-10-199
			SG	77542 A1	16-01-200
			TR	28325 A	06-05-199
			US	5540952 A	30-07-199
			US	5688889 A	18-11-199

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No PCT/FR 01/03046

A. CLASSE	ment de l'objet de la demande D06M15/643		
	ssification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classifica	tion nationale et la CIB	
Documental	IES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE ion minimale consultée (système de classification suivi des symboles de	e classement)	
CIB 7	DO6M		
Desumental	ion consultée autre que la documentation minimate dans la mesure où c	res documents relèvent des domaines si	r lesquels a porté la recherche
Documental	ion consultee autre que la documentation historiale dans la mesure de C	es doublins following act doublings of	iosqualia a pana la laconoralia
Base de dor	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (no	om de la base de données, et si réalisab	le, termes de recherche utilisés)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		na doe revendientlens vistes
Catégorie °	Identification des documents cilés, avec, le cas échéant, l'indication d	es passages perinenis	no. des revendications visées
Α	EP 0 388 321 A (RHONE POULENC CHIM	IE)	1-9
	19 septembre 1990 (1990-09-19)		
-	revendications; exemples 		
A	EP 0 358 190 A (UNION CARBIDE CORP	)	1-9 .
	14 mars 1990 (1990-03-14) page 17, ligne 25		
A	EP 0 659 930 A (RHONE POULENC CHIM	IE)	1,3-9
	28 juin 1995 (1995-06-28)	<i>,</i>	
	cité dans la demande revendications; exemple 4		
			'
			i i
Voir	la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	χ Les documents de familles de br	evels sont Indiqués en annexe
° Catégorie	s spéciales de documents cités:	<ul> <li>document ultérieur publié après la date date de priorité et n'appartenenant par</li> </ul>	e de dépôt international ou la as à l'état de la
	ent définissant l'état général de la technique, non déré comme particulièrement pertinent	technique pertinent, mais cité pour co ou la théorie constituant la base de l'	omprendre le principe
ou ap	les celle date	document particulièrement pertinent; il être considérée comme nouvelle ou d	comme impliquant une activité
priorit	ent pouvant leter un doute sur une revendication de é ou cilé pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	inventive par rapport au document co document particulièrement pertinent; i ne peut être considérée comme impl	'inven tion revendiquée
O' docum	ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à xposition ou tous autres moyens	lorsque le document est associé à un documents de même nature, cette co	n ou plusieurs autres
	ent publié avant la date de dépôt international, mais rleurement à la date de priorité revendiquée	pour une personne du mèlier document qui falt partie de la même fa	amille de brevets
Dale à laqu	uelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport	de recherche internationale
5	février 2002	13/02/2002	
Nom et adr	esse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
	Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Palentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt.	Dina W	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Blas, V	

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs membres de familles de brevets

Den :Internationale No
PC1/rR 01/03046

Document brevet cité u rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la lamille de brevet(s)	Date de publication
EP 0388321		19-09-1990	FR	2642764 A1	10-08-1990
LI 0300321	7.	15 05 1550	AT	146497 T	15-01-1997
		•	AT	167884 T	15-07-1998
				4900990 A	09-08-1990
			AU		
	:		BR	9000289 A	27-11-1990
			CA	2007931 A1	03-08-1990
			DE	69029416 D1	30-01-1997
			DE	69029416 T2	15-05-1997
			DE	69032456 D1	06-08-1998
•			DΕ	69032456 T2	04-03-1999
			DK	388321 T3	06-01-1997
			DK	665258 T3	12-04-1999
			EP	0388321 A1	19-09-1990
			ĒP	0665258 A2	02-08-1995
			ES	2097757 T3	16-04-1997
			ES	2118462 T3	16-09-1998
			FI	95719 B	30-11-1995
			GR	3022633 T3	31-05-1997
			IL	92653 A	29-12-1994
			JP	1864231 C	08-08-1994
			JP	2235932 A	18-09-1990
			JP	5081608 B	15-11-1993
			NO	177751 B	07-08-1995
			PT	93047 A ,B	31-08-1990
			US	5663222 A	02-09-1997
			ÜS	5721297 A	24-02-1998
			ZA	9000758 A	28-11-1990
EP 0358190	A	14-03-1990	US	4927898 A	22-05-1990
2. 0000130	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	21 00 2000	ΑÜ	4107189 A	15-03-1990
			EP	0358190 A2	14-03-1990
			ĴΡ	2174786 A	06-07-1990
			NO	893581 A	07-03-1990
			NU 	033201 W	07-03-1990
EP 0659930	Α	28-06-1995	FR	2714402 A1	30-06-1995
			AU	687113 B2	19-02-1998
			AU	8046494 A	06-07-1995
			BR	9405456 A	19-09-1995
			CA	2139013 A1	28-06-1995
			CN	1116258 A ,B	07-02-1996
,			DE	69403431 D1 '	03-07-1997
			DE	69403431 T2	18-12-1997
			EP		28-06-1995
				0659930 A1	
			ES	2102173 T3	16-07-1997
			JP	10046473 A	17-02-1998
			JP	2717942 B2	25-02-1998
			JP	7216754 A	15-08-1995
			KR	225146 B1	15-10-1999
			SG	77542 A1	16-01-2001
			TR	28325 A	06-05-1996
			ÜS	5540952 A	30-07-1996
			US	5688889 A	18-11-1997